

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-159990
(43)Date of publication of application : 23.06.1995

(51)Int.Cl. G03F 7/022
H01L 21/027

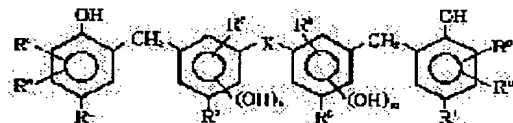
(21)Application number : 05-338926 (71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD
(22)Date of filing : 02.12.1993 (72)Inventor : KAWADA MASAJI
KASHIWAGI MIKIFUMI
KUSUNOKI TETSUAKI
NAKAMURA MASAHIRO

(54) POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve sensitivity, the rate of a residual film, resolution and pattern shape by incorporating alkali-soluble phenolic resin, a specified photosensitive agent and a specified arom. compd.

CONSTITUTION: This resist compsn. contains alkali-soluble phenolic resin, quinonediazidosulfonic ester of a polyhydroxy compd. represented by the formula as a photosensitive agent and an arom. compd. having a phenolic hydroxyl group. In the formula, (k) is 1 or 2, (m) is 1 or 2, each of R¹-R⁴ is halogen, alkyl, alkenyl, alkoxy, aryl or acyl, each of R⁵-R¹⁰ is H, halogen, alkyl, alkenyl, alkoxy, aryl or acyl, X is a single bond, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CO-, -CO₂-, cyclopentylidene, etc.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.03.2000
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3275505
[Date of registration] 08.02.2002
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-159990

(43) 公開日 平成7年(1995)6月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/022				
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平5-338926

(22) 出願日 平成5年(1993)12月2日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 河田 正司

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社内

(72) 発明者 柏木 幹文

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社内

(72) 発明者 楠 哲了

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 西川 繁明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【目的】 感度、残膜率、解像度、パターン形状などの諸特性のバランス優れ、特に1 μ m以下の微細加工に適したポジ型レジスト組成物を提供すること。

【構成】 (a) アルカリ可溶性フェノール樹脂、
(b) 特定のポリヒドロキシ化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルからなる感光剤、及び(c) フェノール性ヒドロキシル基を持つ芳香族化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

1

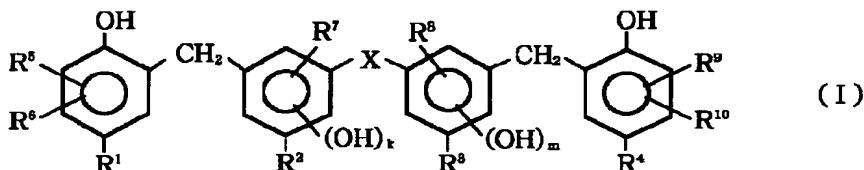
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) アルカリ可溶性フェノール樹脂、
(b) 下記的一般式 (I) で表されるポリヒドロキシ化
合物のキノンジアジドスルホン酸エステルからなる感光*

* 剤、及び (c) フェノール性ヒドロキシル基を持つ芳香
族化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組
成物。

【化1】



k : 1 または 2 である。

m : 1 または 2 である。

R¹ ~ R⁴ : ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、
アルコキシ基、アリール基、またはアシル基であり、そ
れぞれ同一または相異なっているもよい。

R⁵ ~ R¹⁰ : 水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アル
ケニル基、アルコキシ基、アリール基、またはアシル
基であり、それぞれ同一または相異なっているもよい。

X : 単結合、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、
-CO-、-CO₂-、シクロベンチリデン、シクロヘ
キシリデン、フェニレン、

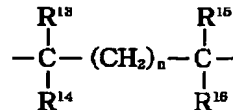
【化2】



(R¹¹ 及び R¹² : 水素原子、アルキル基、アルケニル
基、アリール基、または置換アリール基であり、それぞ
れ同一または相異なっているもよい。)、

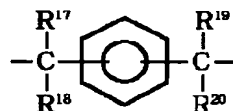
【化3】

※



(R¹³ ~ R¹⁶ : 水素原子またはアルキル基であり、それ
ぞれ同一または相異なっているもよい。n : 1 ~ 5 の整
数である。)、または

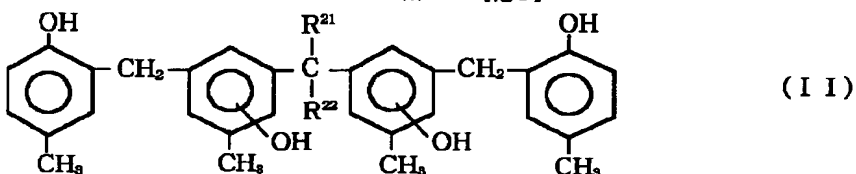
【化4】



(R¹⁷ ~ R²⁰ : 水素原子またはアルキル基であり、それ
ぞれ同一または相異なっているもよい。) からなる連結
基である。

【請求項2】 一般式 (I) で表されるポリヒドロキシ
化合物が、下記的一般式 (I I) で表される化合物であ
る請求項1記載のポジ型レジスト組成物。

【化5】

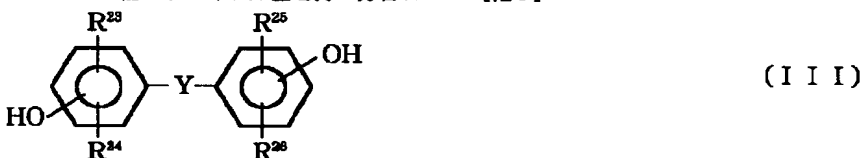


R²¹ ~ R²² : 水素原子またはアルキル基であり、それぞ
れ同一または相異なっているもよい。

【請求項3】 フェノール性ヒドロキシル基を持つ芳香★

★族化合物が、下記的一般式 (I I I) で表される芳香族
化合物である請求項1記載のポジ型レジスト組成物。

【化6】

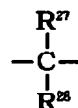


R²⁵ ~ R²⁶ : 水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル
基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはアル
コキシ基であり、それぞれ同一または相異なっているも
よい。

Y : 単結合、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、
-CO-、-CO₂-、シクロベンチリデン、シクロヘ

キシリデン、フェニレン、

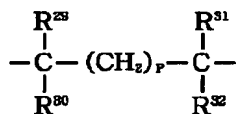
【化7】



3

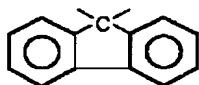
(R^{27} 及び R^{28} : 水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、または置換アリール基であり、それぞれ同一または相異なっているもよい。)、

【化8】

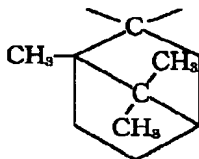


($R^{29} \sim R^{32}$: 水素原子またはアルキル基であり、それぞれ同一または相異なっているもよい。 p : 1 ~ 5 の整数である。)、

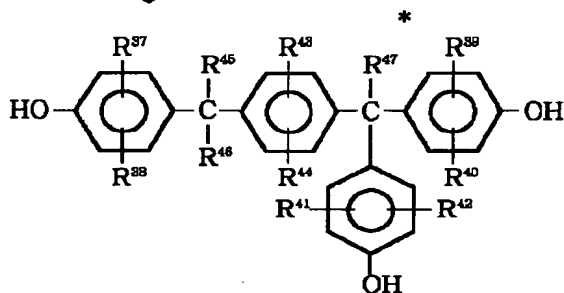
【化9】



【化10】



20



(I V)

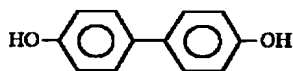
$R^{37} \sim R^{42}$: 水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはアルコキシ基であり、それぞれ同一または相異なっているもよい。

R^{43} 及び R^{44} : 水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基であり、それぞれ同一または相異なっているもよい。

$R^{45} \sim R^{47}$: 水素原子またはアルキル基であり、それぞれ同一または相異なっているもよい。

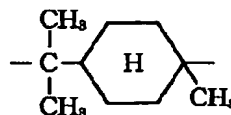
【請求項5】 一般式 (I I I) で表される芳香族化合物が、

【化14】



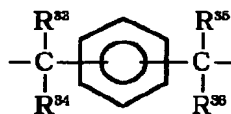
【化15】

* 【化11】



または

【化12】

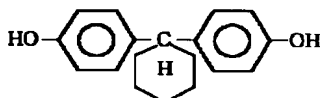
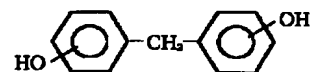


($R^{33} \sim R^{36}$: 水素原子またはアルキル基であり、それぞれ同一または相異なっているもよい。) からなる連結基である。

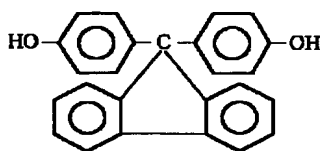
【請求項4】 フェノール性ヒドロキシ基を持つ芳香族化合物が、下記的一般式 (I V) で表される芳香族化合物である請求項1記載のポジ型レジスト組成物。

【化13】

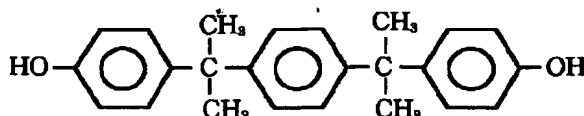
【化16】



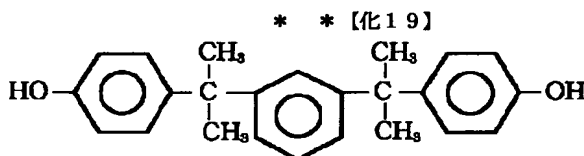
40 【化17】



【化18】



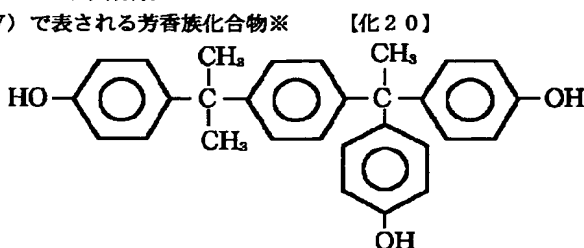
または



である請求項3記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項6】 一般式(IV)で表される芳香族化合物※

※が、



である請求項4記載のポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポジ型レジスト組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子、磁気バブルメモリ素子、集積回路などの製造に必要な微細加工用ポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】レジストを用いて微細パターンを形成するには、基板上に感光性材料（レジスト組成物）を含有する溶液を塗布し、乾燥させて、感光膜を作成した後、活性光線を照射して、潜像を形成し、次いで、現像してネガ型またはポジ型の画像を作成する。レジストを用いた微細加工により半導体素子を製造するには、通常、基板としてシリコンウエハを用い、上記リソグラフィ技術によって画像（パターン）を形成し、次いで、基板上に残ったレジストを保護膜として、エッチングを行った後、レジスト膜を除去する。ポジ型レジストでは、感光膜の非照射部分が未照射部分に比べて現像液中での溶解性が増してポジ型像を与え、ネガ型レジストでは、感光膜の非照射部分の溶解性が減少してネガ型像を与える。

【0003】従来、半導体素子を形成するためのレジスト組成物としては、例えば、環化ポリイソブレンとビスジアジド化合物からなるネガ型レジストが知られている。しかしながら、このネガ型レジストは有機溶剤で現像するので、膨潤が大きく解像性に限界があるため、高集積度の半導体の製造に対応できない欠点を有する。また、ポリメタクリル酸グリシジルを含有するネガ型レジストは、高感度ではあるが、解像度やドライエッチング性に劣る。

30

40

50

【0004】一方、このネガ型レジスト組成物に対して、ポジ型レジスト組成物は、解像性に優れているため半導体の高集積化に十分対応できると考えられている。現在、この分野で一般的に用いられているポジ型レジスト組成物は、ノボラック樹脂などのアルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド化合物からなるものである。このポジ型レジスト組成物は、アルカリ水溶液による現像を行うことができ、解像性に優れている。また、このようなポジ型レジスト組成物は、それ自体の性能改良と露光機の高性能化により、解像度が向上し、1μm以下の微細パターンの形成も可能となってきた。

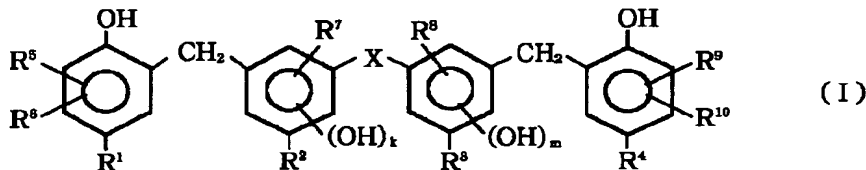
【0005】しかしながら、従来のポジ型レジスト組成物は、感度、残膜率、解像度、耐熱性、保存安定性などの諸特性の点で必ずしも満足な結果は得られておらず、性能の一層の向上が望まれている。また、1μm以下、特に0.8μm以下の微細パターン形成においては、レジストの寸法をより厳しく制御することが必要となり、したがって、より寸法精度の良いポジ型レジスト組成物が強く求められるようになっている。

【0006】最近、アルカリ可溶性フェノール樹脂と感光剤を含有するポジ型レジストにおいて、感光剤として、各種フェノール化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルを使用することが提案されている（例えば、特開平2-296248号、特開平2-296249号）。しかし、これらの文献に具体的に開示されているポジ型レジスト組成物は、感度、解像度、残膜率、またはパターン形状がやや不十分であり、更なる改善が求められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、感

度、残膜率、解像度、及びパターン形状などの諸特性のバランス優れた、特に1 μ m以下の微細加工に適したポジ型レジスト組成物を提供することにある。本発明者らは、前記従来技術の有する問題点を克服するために鋭意研究した結果、(a) アルカリ可溶性フェノール樹脂と、(b) 感光剤として特定のポリヒドロキシ化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルと、(c) フェノール性ヒドロキシル基を持つ芳香族化合物とを組み合わせた感光性材料を用いることにより、前記目的を達成できることを見出した。本発明の感光性材料、即ちポジ型レジスト組成物は、感度、残膜率、解像度、及びパターン形状などの諸特性のバランス優れており、耐熱性、保存安定性、耐ドライエッチング性なども良好である。本発*



k: 1または2である。

m: 1または2である。

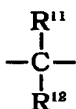
R¹~R⁴: ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、またはアシル基であり、それぞれ同一または相異なっているもよい。

R⁵~R¹⁰: 水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、またはアシル基であり、それぞれ同一または相異なっているもよい。

X: 単結合、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、-CO₂-、シクロベンチリデン、シクロヘキシリデン、フェニレン、

【0010】

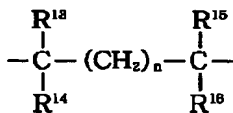
【化22】



(R¹¹及びR¹²: 水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、または置換アリール基であり、それぞれ同一または相異なっているもよい。)、

【0011】

【化23】



(R¹³~R¹⁶: 水素原子またはアルキル基であり、それぞれ同一または相異なっているもよい。n: 1~5の整数である。)、または

【0012】

【化24】

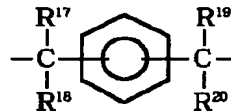
*明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、(a) アルカリ可溶性フェノール樹脂、(b) 下記の一般式(I)で表されるポリヒドロキシ化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルからなる感光剤、及び(c) フェノール性ヒドロキシル基を持つ芳香族化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物が提供される。

【0009】

【化21】



(R¹⁷~R²⁰: 水素原子またはアルキル基であり、それぞれ同一または相異なっているもよい。)からなる連結基である。

【0013】以下、本発明について詳述する。

(a) アルカリ可溶性フェノール樹脂

本発明において用いられるアルカリ可溶性フェノール樹脂としては、例えば、フェノール類とアルデヒド類との縮合反応生成物、フェノール類とケトン類との縮合反応生成物、ビニルフェノール系重合体、イソプロベニルフェノール系重合体、これらのフェノール樹脂の水素添加反応生成物などが挙げられる。ここで用いるフェノール類の具体例としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール、フェニルフェノールなどの一価のフェノール類、レゾルシノール、ピロカテコール、ハイドロキノ、ビスフェノールA、フロログルシノール、ピロガロールなどの多価フェノール類などが挙げられる。アルデヒド類の具体例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどが挙げられる。ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジフェニルケトンなどが挙げられる。これらの縮合反応は常法にしたがって行うことができる。

【0014】ビニルフェノール系重合体は、ビニルフェノールの単独重合体及びビニルフェノールと共重合可能な成分との共重合体から選択される。共重合可能な成分の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、スチレ

9

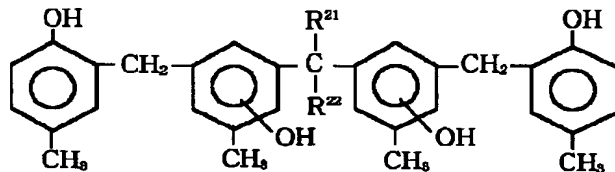
ン、無水マレイン酸、マレイン酸イミド、酢酸ビニル、アクリロニトリル、及びこれらの誘導体などが挙げられる。イソプロベニルフェノール系重合体は、イソプロベニルフェノールの単独重合体及びイソプロベニルフェノールと共重合可能な成分との共重合体から選択される。共重合可能な成分の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、無水マレイン酸、マレイン酸イミド、酢酸ビニル、アクリロニトリル、及びこれらの誘導体などが挙げられる。フェノール樹脂の水素添加反応生成物を用いる場合は、その生成物は任意の公知の方法によって製造することが可能である。例えば、フェノール樹脂を有機溶剤に溶解し、均一系または不均一系の水素添加触媒の存在下、水素を導入することによって達成できる。

【0015】これらのアルカリ可溶性フェノール樹脂は、単独でも用いられるが、2種以上を混合して用いてもよい。また、アルカリ可溶性フェノール樹脂は、そのままだでも用いられるが、公知の手段により分別し、分子量や分子量分布を制御したものを用いてもよい。分子量や分子量分布を制御する目的で分別する方法としては、樹脂を粉砕し、適当な溶解度を持つ有機溶剤で固-液抽出するか、あるいは樹脂を良溶剤に溶解し、貧溶剤中に滴下するか、または貧溶剤を滴下して、固-液または液-液抽出する方法などが挙げられる。

【0016】(b) 感光剤

本発明において用いられる感光剤は、前記一般式(I)で示されるポリヒドロキシ化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルであれば、特に限定されるものではない。例えば、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 1-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、その他のキノンジアジド誘導体のスルホン酸エステルなどが挙げられる。

【0017】本発明で用いられる感光剤は、一般式(I)で示されるフェノール化合物とキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化反応によって合成することができ*



(I I)

R²¹ ~ R²²: 水素原子またはアルキル基であり、それぞれ同一または相異なっているもよい。アルキル基としては、前記したとおり、炭素数1~4のアルキル基が好ましい。本発明で用いられる感光剤の母核となる一般式(I)で示されるポリヒドロキシ化合物の具体例として

* する。キノンジアジドスルホン酸化合物としては、例えば、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸、2, 1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸、2, 1-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸などのo-キノンジアジドスルホン酸化合物、その他のキノンジアジドスルホン酸誘導体などが挙げられる。

【0018】本発明で用いられるキノンジアジドスルホン酸エステルは、常法にしたがってキノンジアジドスルホン酸化合物をクロルスルホン酸でスルホニクロライドとし、得られたキノンジアジドスルホニクロライドと、一般式(I)で示されるポリヒドロキシ化合物とを縮合反応させることにより得られる。例えば、ポリヒドロキシ化合物と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニクロライドの所定量をジオキサン、アセトンまたはテトラヒドロフラン等の溶剤に溶解し、トリエチルアミン、ピリジン、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム等の塩基性触媒を加えて反応させ、得られた生成物を水洗、乾燥することにより、キノンジアジドスルホン酸エステルを調製することができる。

【0019】本発明で用いられる感光剤の母核となるポリヒドロキシ化合物は、前記一般式(I)で示される化合物である。一般式(I)において、ハロゲン原子としては、塩素及び臭素が好ましい。アルキル基としては、炭素数1~4のアルキル基が好ましい。アルケニル基としては、炭素数2~5のアルケニル基が好ましい。アルコキシ基としては、炭素数1~6のアルコキシ基が好ましい。アリール基としては、炭素数6~15のアリール基が好ましい。置換アリール基としては、炭素数1~4のアルキル基やハロゲン原子で置換されたアリール基が好ましい。また、一般式(I)で表されるポリヒドロキシ化合物としては、下記的一般式(II)で表される化合物が好ましい。

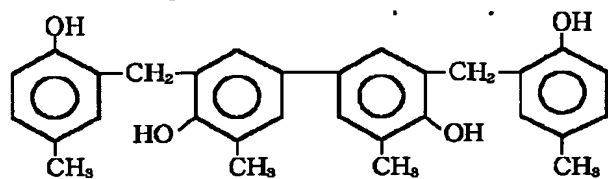
【0020】

【化25】

は、以下の化合物(b-1)~(b-34)を挙げることができる。

【0021】

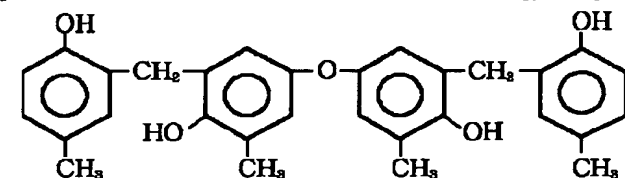
【化26】



(b-1)

[0022]

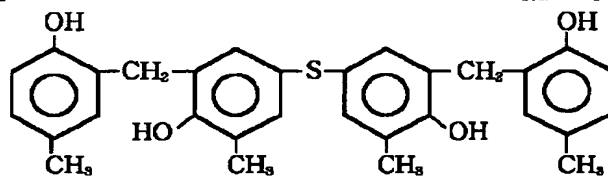
* * [化27]



(b-2)

[0023]

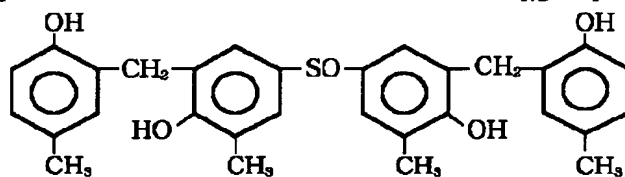
※ ※ [化28]



(b-3)

[0024]

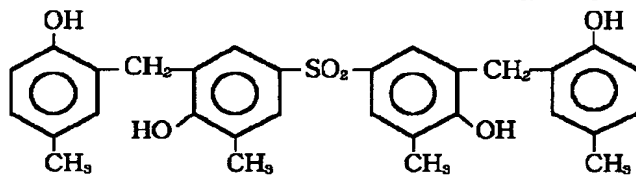
★ ★ [化29]



(b-4)

[0025]

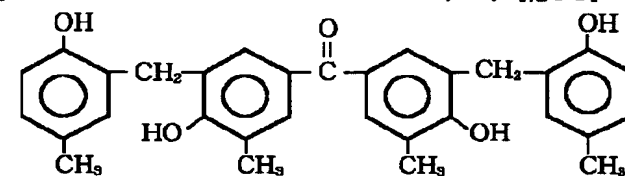
☆ ☆ [化30]



(b-5)

[0026]

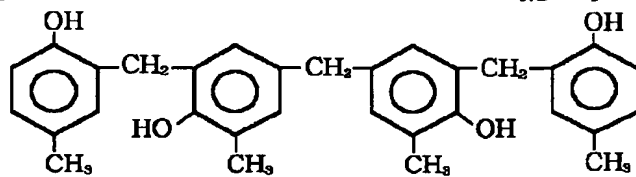
◆ ◆ [化31]



(b-6)

[0027]

* * [化32]



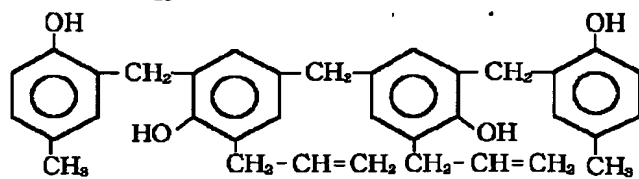
(b-7)

[0028]

[化33]

13

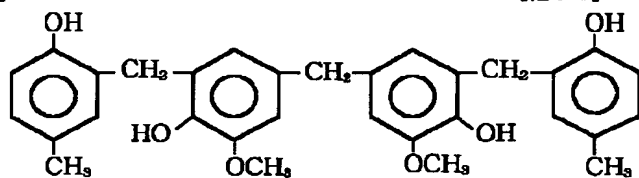
14



(b-8)

【0029】

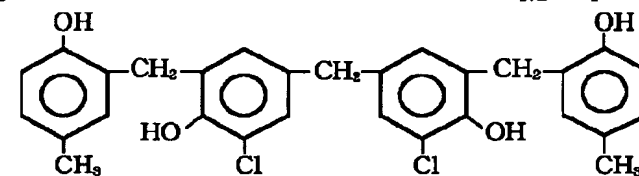
* * 【化34】



(b-9)

【0030】

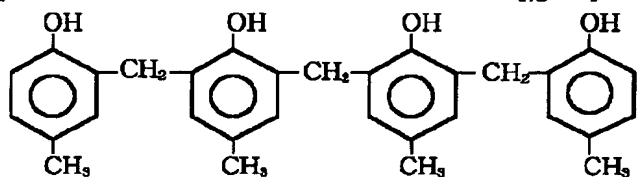
* * 【化35】



(b-10)

【0031】

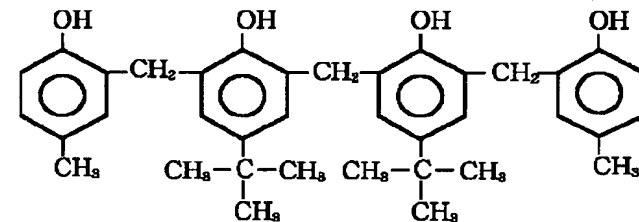
★ ★ 【化36】



(b-11)

【0032】

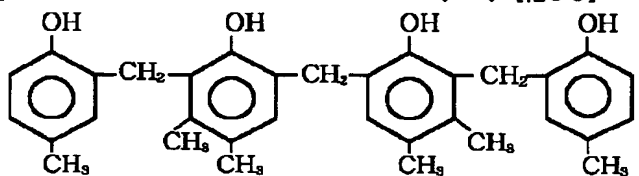
☆ ☆ 【化37】



(b-12)

【0033】

◆ ◆ 【化38】



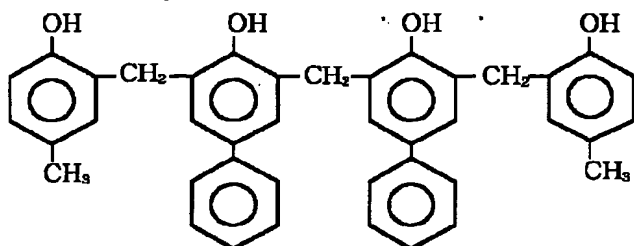
(b-13)

【0034】

【化39】

15

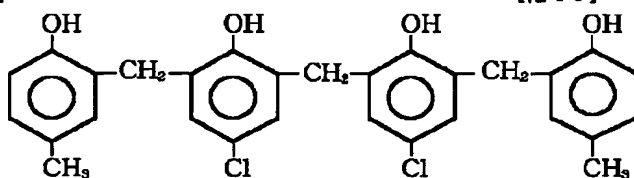
16



(b-14)

【0035】

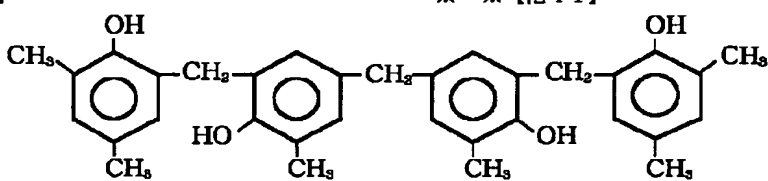
* * 【化40】



(b-15)

【0036】

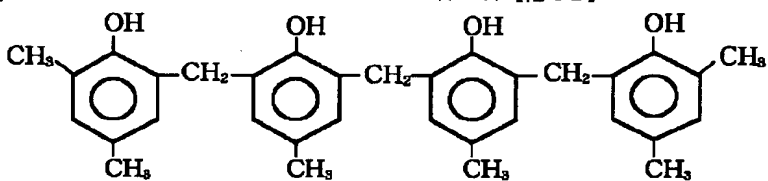
※ ※ 【化41】



(b-16)

【0037】

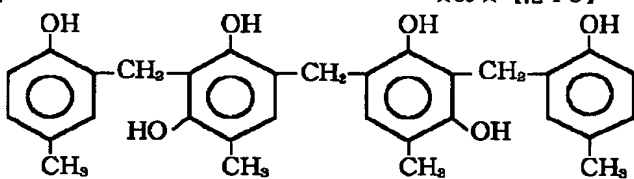
★ ★ 【化42】



(b-17)

【0038】

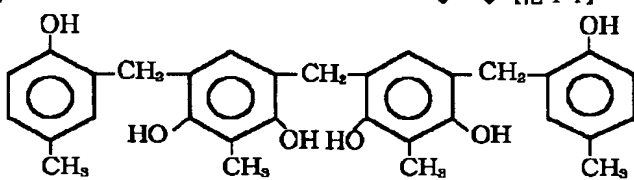
☆30☆ 【化43】



(b-18)

【0039】

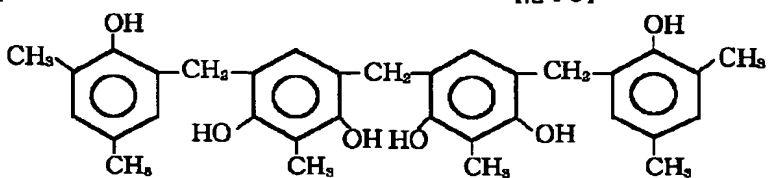
◆ ◆ 【化44】



(b-19)

【0040】

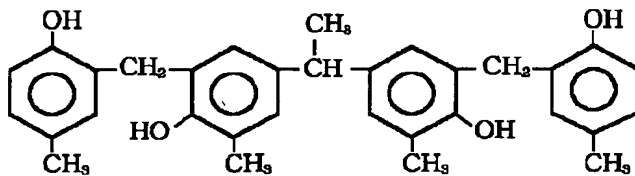
【化45】



(b-20)

【0041】

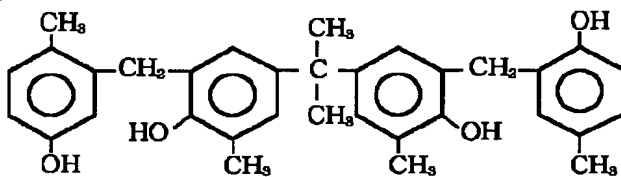
* * 【化46】



(b-21)

【0042】

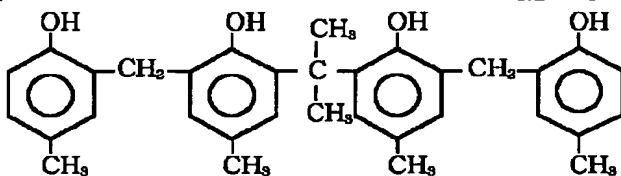
※ ※ 【化47】



(b-22)

【0043】

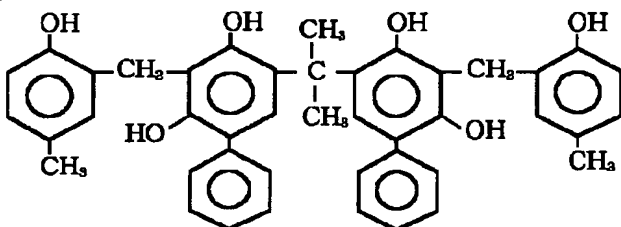
★ ★ 【化48】



(b-23)

【0044】

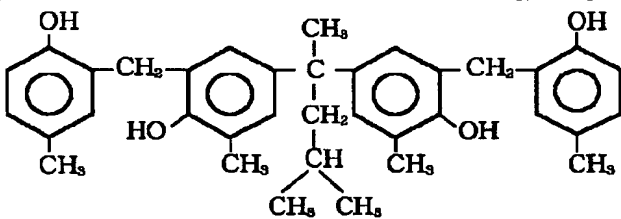
☆ ☆ 【化49】



(b-24)

【0045】

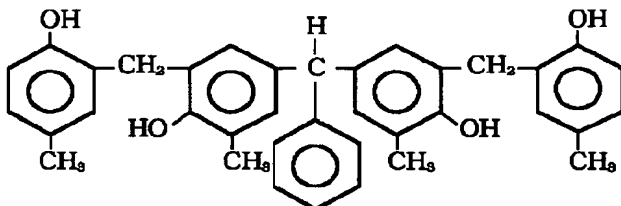
◆ ◆ 【化50】



(b-25)

【0046】

* * 【化51】



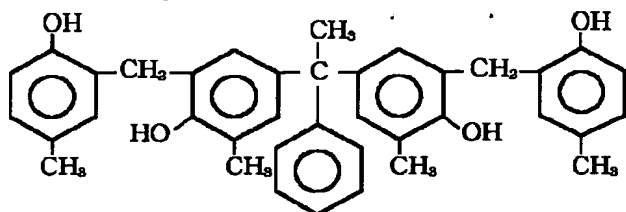
(b-26)

【0047】

【化52】

19

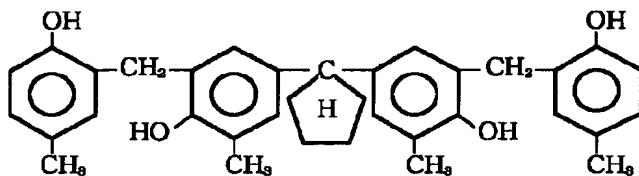
20



(b-27)

【0048】

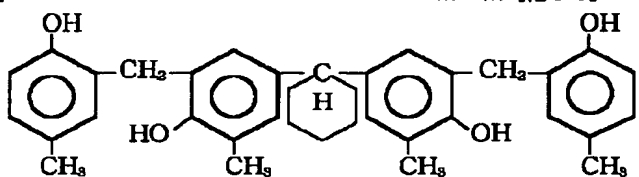
* * 【化53】



(b-28)

【0049】

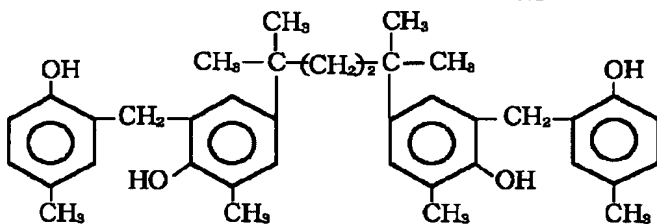
※ ※ 【化54】



(b-29)

【0050】

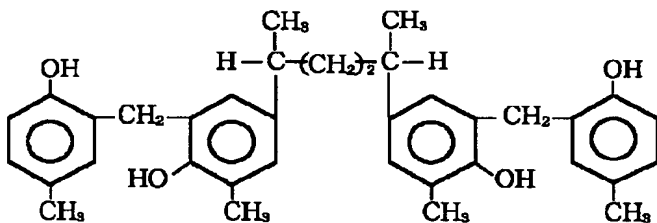
★ ★ 【化55】



(b-30)

【0051】

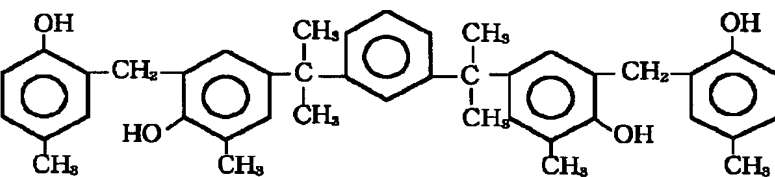
★ ★ 【化56】



(b-31)

【0052】

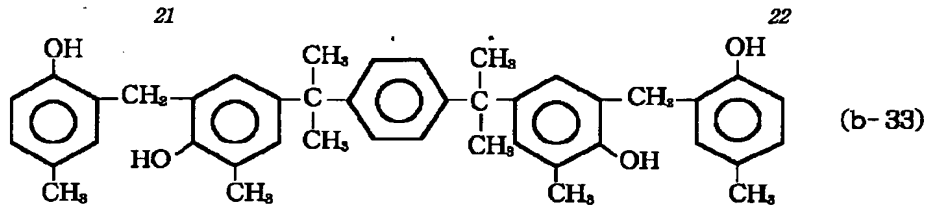
◆ 40 ◆ 【化57】



(b-32)

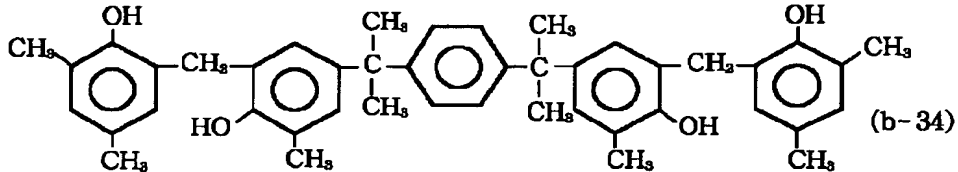
【0053】

【化58】



【0054】

* * 【化59】



【0055】本発明で用いられる感光剤において、前記一般式(Ⅰ)で示されるポリヒドロキシ化合物に対するキノンジアドスルホン酸化合物のエステル化の比率(平均エステル化率)は、特に限定されるものではないが、通常、フェノール化合物のOH基の20~100%、好ましくは50~95%、より好ましくは65~90%の範囲である(OH基に対するキノンジアドスルホン酸化合物のモル%として表記する)。エステル化の比率が低すぎるとパターン形状や解像性の劣化をまねき、エステル化の比率が高すぎると感度の劣化をまねく場合がある。

【0056】本発明で用いる感光剤の配合割合は、特に限定されるものではないが、アルカリ可溶性フェノール樹脂100重量部に対して、通常、1~100重量部、好ましくは3~50重量部、より好ましくは10~40重量部である。この配合割合が少なすぎると十分な残膜率が得られず、解像性の劣化をまねき、逆に、配合割合が多すぎると耐熱性の劣化をまねき好ましくない。本発明で用いる感光剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。また、本発明の※

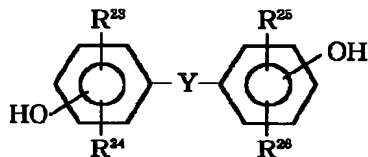
※目的を損なわない範囲内において、別の種類の感光剤を少量(通常、感光剤全量の30重量%以下)と混合して用いることもできる。混合する別の種類の感光剤としては、特に限定されるものではなく、公知のキノンジアドスルホン酸エステルであれば使用できる。

【0057】(c) フェノール性ヒドロキシル基を持つ芳香族化合物

本発明のポジ型レジスト組成物には、フェノール性ヒドロキシル基を持つ芳香族化合物(単に、フェノール化合物ということがある)を配合する。フェノール化合物を配合することにより、アルカリ可溶性フェノール樹脂のアルカリ溶解性を促進させ、ポジ型レジスト組成物の感度、残膜率、解像度、耐熱性などを向上させることができる。本発明で使用されるフェノール化合物としては、フェノール性ヒドロキシル基を持つ芳香族化合物であれば特に限定されないが、下記の一般式(ⅠⅠⅠ)及び/または一般式(ⅠⅤ)で示される芳香族化合物が好ましい。

【0058】

【化60】



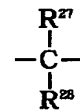
(ⅠⅠⅠ)

R²³~R²⁶: 水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはアルコキシ基であり、それぞれ同一または相異なっているもよい。

Y: 単結合、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、-CO₂-、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、フェニレン、

【0059】

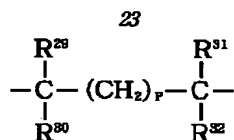
【化61】



(R²⁷及びR²⁸: 水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、または置換アリール基であり、それぞれ同一または相異なっているもよい。)

【0060】

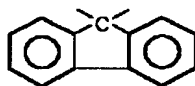
【化62】



($\text{R}^{29} \sim \text{R}^{32}$: 水素原子またはアルキル基であり、それぞれ同一または相異なっているもよい。 p : 1~5の整数である。)、

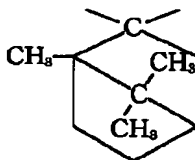
【0061】

【化63】



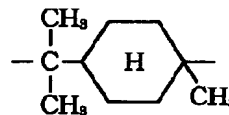
【0062】

【化64】



* 【0063】

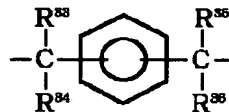
【化65】



または

【0064】

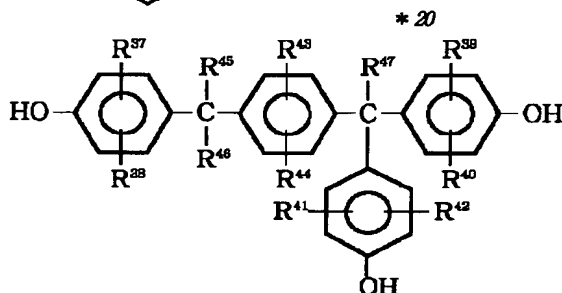
10 【化66】



($\text{R}^{33} \sim \text{R}^{36}$: 水素原子またはアルキル基であり、それぞれ同一または相異なっているもよい。) からなる連結基である。

【0065】

【化67】



(I V)

$\text{R}^{37} \sim \text{R}^{42}$: 水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはアルコキシ基であり、それぞれ同一または相異なっているもよい。

R^{43} 及び R^{44} : 水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基であり、それぞれ同一または相異なっているもよい。

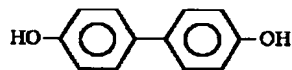
$\text{R}^{45} \sim \text{R}^{47}$: 水素原子またはアルキル基であり、それぞれ同一または相異なっているもよい。

【0066】上記の一般式 (I I I) 及び (I V) において、ハロゲン原子としては、塩素及び臭素が好まし ※40

30 ※い。アルキル基としては、炭素数 1~4 のアルキル基が好ましい。アルケニル基としては、炭素数 2~5 のアルケニル基が好ましい。アルコキシ基としては、炭素数 1~6 のアルコキシ基が好ましい。アリール基としては、炭素数 6~15 のアリール基が好ましい。置換アリール基としては、炭素数 1~4 のアルキル基やハロゲン原子で置換されたアリール基が好ましい。一般式 (I I I) で示される芳香族化合物の具体例としては、以下の化合物 (c-1) ~ (c-62) を挙げることができる。

【0067】

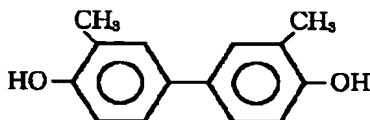
【化68】



(C-1)

【0068】

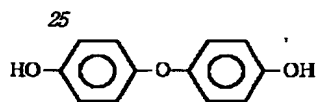
★ ★ 【化69】



(C-2)

【0069】

50 【化70】

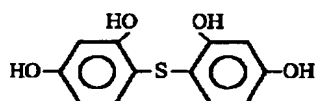


26

(C-3)

【0070】

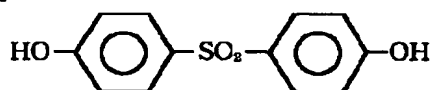
* * 【化71】



(C-4)

【0071】

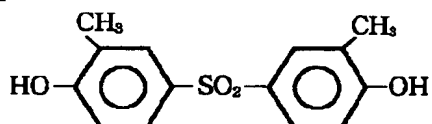
※ ※ 【化72】



(C-5)

【0072】

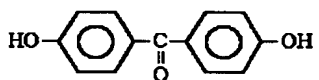
★ ★ 【化73】



(C-6)

【0073】

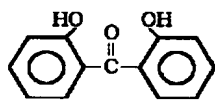
☆ ☆ 【化74】



(C-7)

【0074】

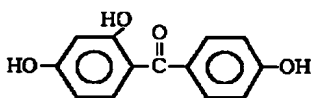
◆ ◆ 【化75】



(C-8)

【0075】

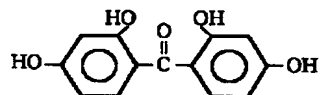
* * 【化76】



(C-9)

【0076】

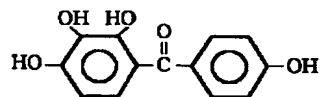
※ ※ 【化77】



(C-10)

【0077】

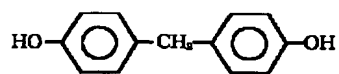
★ ★ 【化78】



(C-11)

【0078】

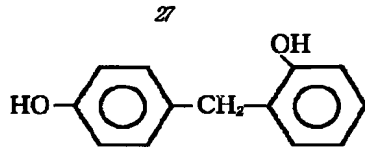
☆ ☆ 【化79】



(C-12)

【0079】

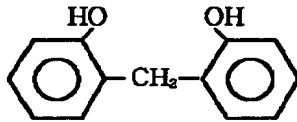
【化80】



(C-13)

【0080】

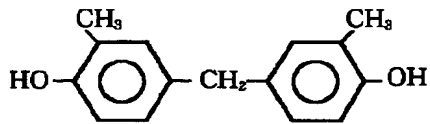
* * 【化81】



(C-14)

【0081】

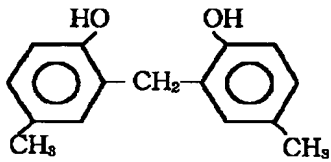
※ ※ 【化82】



(C-15)

【0082】

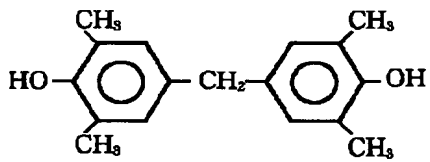
★ ★ 【化83】



(C-16)

【0083】

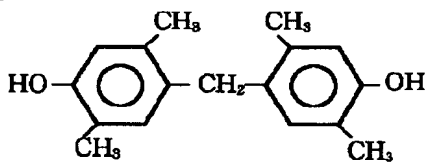
☆ ☆ 【化84】



(C-17)

【0084】

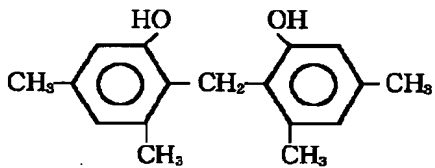
◆ ◆ 【化85】



(C-18)

【0085】

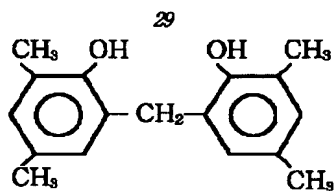
* * 【化86】



(C-19)

【0086】

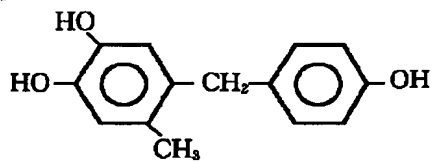
【化87】



(C-20)

【0087】

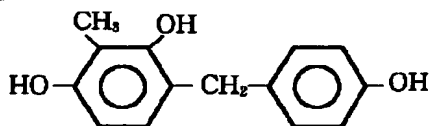
* * 【化88】



(C-21)

【0088】

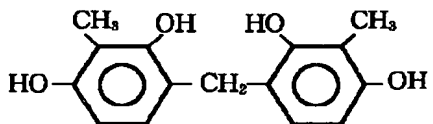
※ ※ 【化89】



(C-22)

【0089】

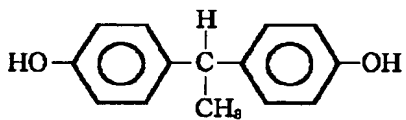
★20★ 【化90】



(C-23)

【0090】

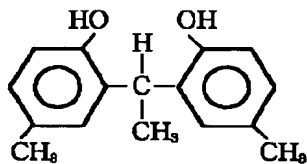
☆ ☆ 【化91】



(C-24)

【0091】

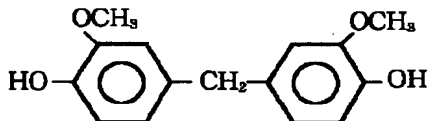
◆ ◆ 【化92】



(C-25)

【0092】

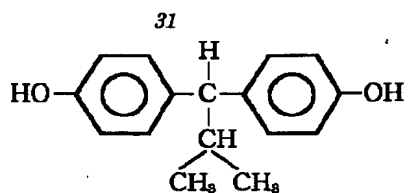
* * 【化93】



(C-26)

【0093】

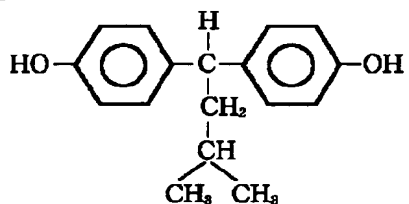
【化94】



(C-27)

【0094】

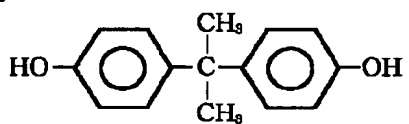
* * 【化95】



(C-28)

【0095】

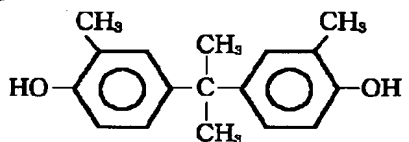
※ ※ 【化96】



(C-29)

【0096】

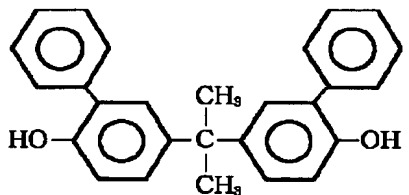
★ ★ 【化97】



(C-30)

【0097】

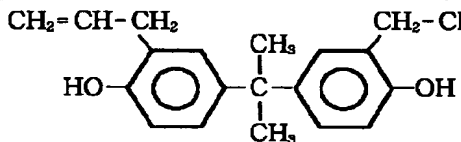
☆ ☆ 【化98】



(C-31)

【0098】

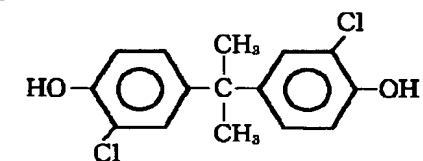
◆ ◆ 【化99】



(C-32)

【0099】

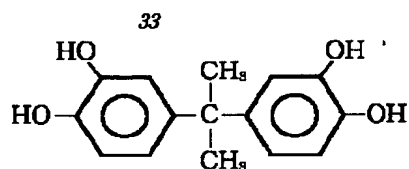
* * 【化100】



(C-33)

【0100】

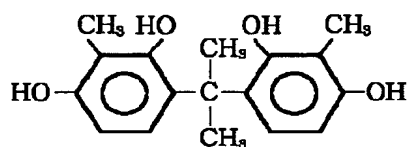
50 【化101】



(C-34)

【0101】

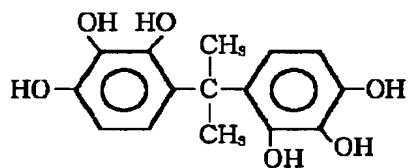
* * 【化102】



(C-35)

【0102】

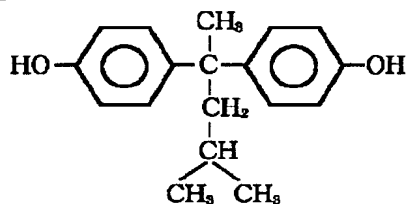
※ ※ 【化103】



(C-36)

【0103】

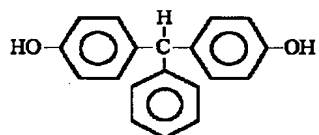
★20★ 【化104】



(C-37)

【0104】

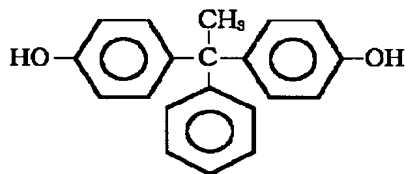
☆ ☆ 【化105】



(C-38)

【0105】

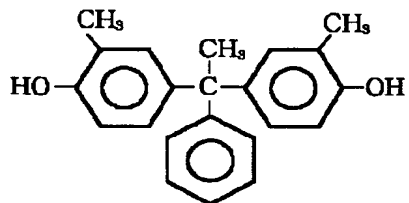
◆ ◆ 【化106】



(C-39)

【0106】

* * 【化107】



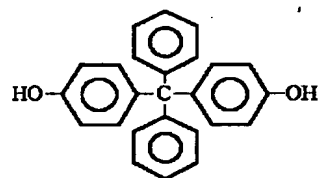
(C-40)

【0107】

【化108】

35

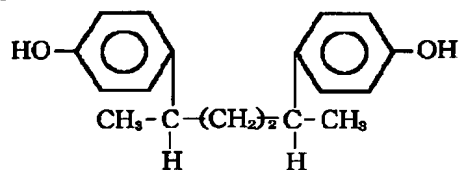
36



(C-41)

【0108】

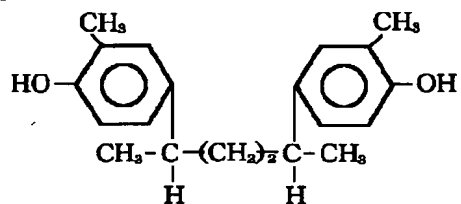
* * 【化109】



(C-42)

【0109】

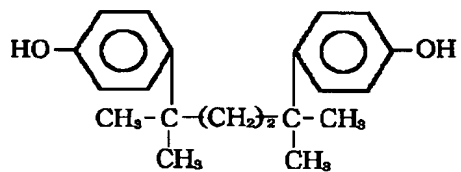
※ ※ 【化110】



(C-43)

【0110】

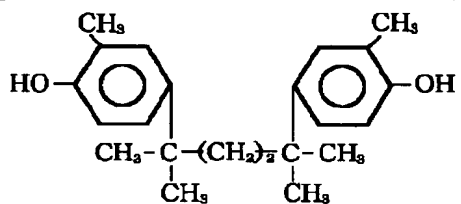
★ ★ 【化111】



(C-44)

【0111】

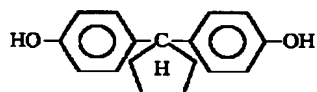
☆ ☆ 【化112】



(C-45)

【0112】

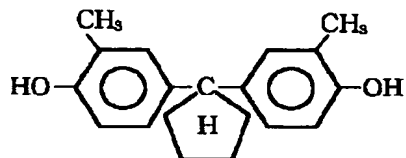
◆ ◆ 【化113】



(C-46)

【0113】

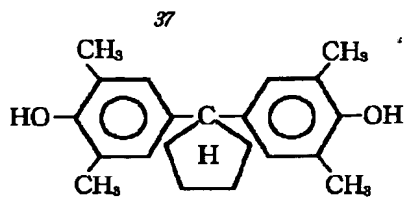
* * 【化114】



(C-47)

【0114】

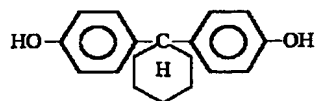
【化115】



(C-48)

【0115】

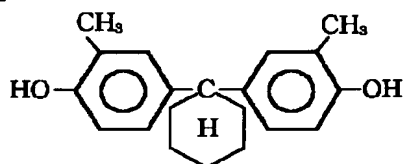
* * 【化116】



(C-49)

【0116】

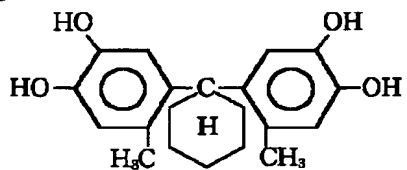
※ ※ 【化117】



(C-50)

【0117】

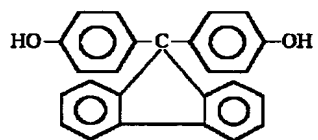
★ ★ 【化118】



(C-51)

【0118】

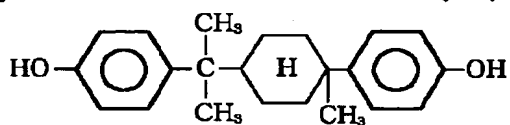
☆ ☆ 【化119】



(C-52)

【0119】

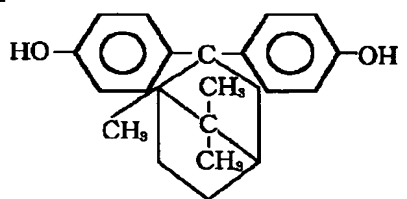
◆ ◆ 【化120】



(C-53)

【0120】

* * 【化121】



(C-54)

【0121】

※ ※ 【化122】



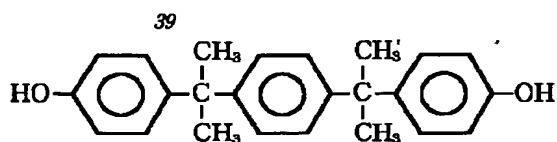
(C-55)

【0122】

50 【化123】

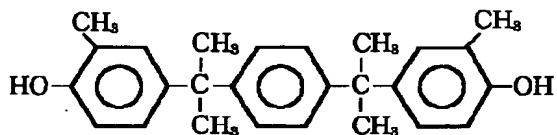
(21)

40



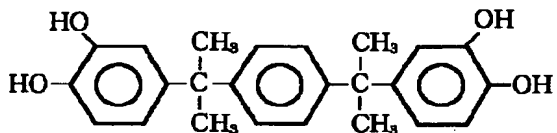
(C-56)

【0123】 * * 【化124】



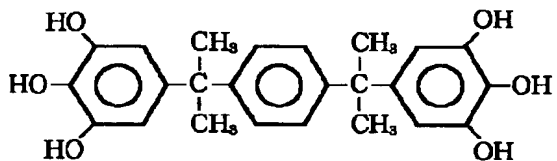
(C-57)

【0124】 ※ ※ 【化125】



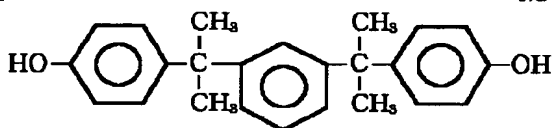
(C-58)

【0125】 ★ ★ 【化126】



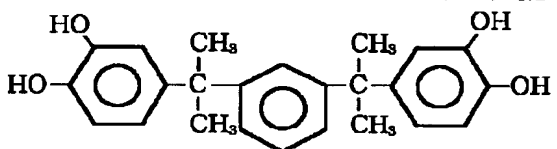
(C-59)

【0126】 ☆ ☆ 【化127】



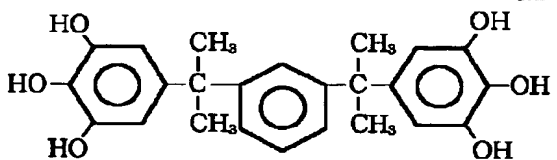
(C-60)

【0127】 ◆ 30 ◆ 【化128】



(C-61)

【0128】 * * 【化129】



(C-62)

一般式 (I V) で示される芳香族化合物の具体例として
は、以下の化合物 (c-63) ~ (c-66) を挙げる
ことができる。

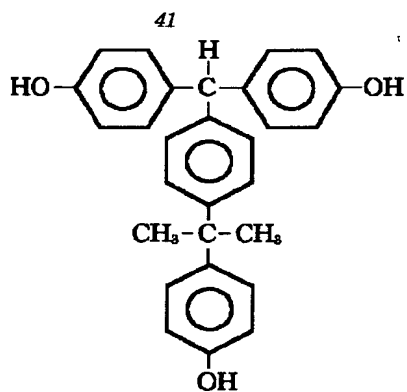
【0129】

【化130】

(22)

特開平7-159990

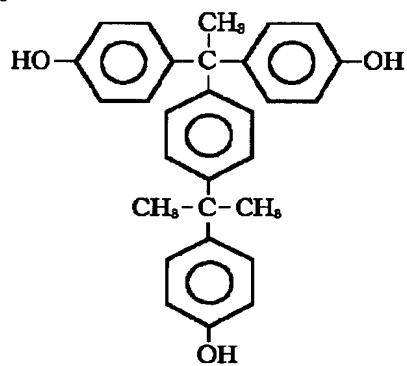
42



(C-63)

【0130】

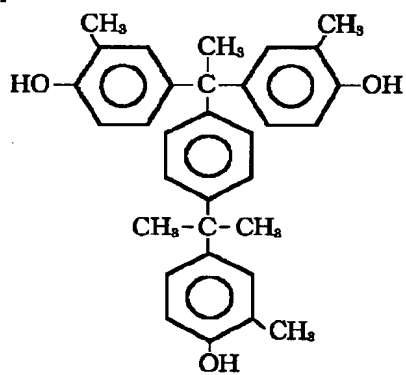
* * 【化131】



(C-64)

【0131】

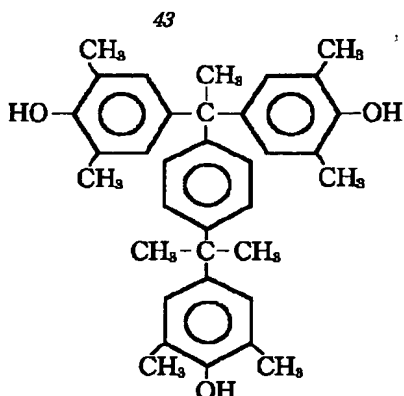
※ ※ 【化132】



(C-65)

【0132】

【化133】



【0133】これらのフェノール化合物の中でも、c-1、c-12、c-13、c-14、c-49、c-52、c-56、c-60、及びc-64の化合物が特に好ましい。これらのフェノール化合物の配合割合は、アルカリ可溶性フェノール樹脂100重量部に対して、通常、1～100重量部である。フェノール化合物の好ましい配合割合は、アルカリ可溶性フェノール樹脂の組成、分子量、分子量分布、あるいは感光剤の種類や配合割合等によって異なるが、おおむね3～60重量部である。また、これらのフェノール化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0134】溶剤

本発明のポジ型レジスト組成物は、基板に塗布してレジスト膜を形成するために、通常、溶剤に溶解して用いる。溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノンなどのケトン類；n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、シクロヘキサノールなどのアルコール類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのアルコールエーテル類；ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチルなどのエステル類；2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチルなどのモノオキシカルボン酸エステル類；セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエステル類；プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルなど

のプロピレングリコール類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテルなどのジエチレングリコール類；トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミドなどの極性溶媒などが挙げられる。これらの溶剤は、それぞれ単独、あるいは2種以上を混合して用いることができる。これらの溶剤は、各成分が均一に溶解するに足る量で用いる。

【0135】その他の成分

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて、現像性、保存安定性、耐熱性を改善するために、例えば、スチレンとアクリル酸、メタクリル酸または無水マレイン酸との共重合体、アルケンと無水マレイン酸との共重合体、ビニルアルコール重合体、ビニルピリドン重合体、ロジン、シェラックなどを添加することができる。添加量は、アルカリ可溶性フェノール樹脂100重量部に対して、上記重合体0～50重量部、好ましくは5～20重量部である。本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて、染料、界面活性剤、保存安定剤、増感剤、ストリーション防止剤、可塑剤などの相溶性のある添加剤を含有させることができる。

【0136】現像液

本発明のポジ型レジスト組成物の現像液としては、アルカリの水溶液を用いるが、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ類；エチルアミン、プロピルアミンなどの第一アミン類；ジエチルアミン、ジプロピルアミンなどの第二のアミン類；トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの第三アミン類；ジメチルメタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシ

エチルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アンモニウム塩などが挙げられる。さらに、必要に応じて上記アルカリ水溶液に、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール等の水溶性有機溶媒、界面活性剤、保存安定剤、樹脂の溶解抑制剤などを適量添加することができる。

【0137】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、部及び％は、特に断りのない限り重量基準である。以下の実施例及び比較例におけるレジスト評価方法は、次の通りである。

(1) 感度

0.60 μ mの1:1ライン&スペースが設計寸法通りに形成できる露光エネルギー量を露光時間 (msec) で表す。

(2) 解像度

上記露光条件における臨界解像度 (μ m) を表す。

(3) 残膜率

現像前後のレジスト膜の比 (%) を表す。

(4) パターン形状

レジストパターンを形成したウエハをラインパターンの垂直方向から切断し、パターンの断面方向より電子顕微鏡で観察した結果を示した。パターンのサイドウォールが基板に対して80度以上の角度で立ち上がっており、膜減りがないものを「良好」と判定した。サイドウォールが80度未満の角度で立ち上がっているものを「テーパー」と判定した。膜減りが少しあるものを「膜減り小」とし、大きいものを「膜減り大」とした。

【0138】【合成例1】(ノボラック樹脂A-1の合成)

冷却管と攪拌装置を装着したフラスコに、m-クレゾール385g、p-クレゾール315g、37%ホルマリン360g、及びシュウ酸2水和物2.49gを仕込み、95~100℃に保ちながら2時間反応させた。その後、100~105℃で2時間かけて水を蒸留除去し、さらに180℃まで昇温しながら10~30mmHgまで減圧し、未反応モノマー及び水を除去した後、溶解樹脂を室温に戻して回収し、ノボラック樹脂(A-1)を515g得た。このノボラック樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算の重量平均分子量は、7000であった。

【0139】【合成例2】(ノボラック樹脂A-2の合成)

合成例1で得られたノボラック樹脂380gに、エチル

セロソルブアセテート360gを加えて溶解した。フラスコに滴下漏斗を装着し、温度を80~85℃に制御した状態で滴下漏斗よりトルエン950gを滴下し、さらに80℃で1時間加熱した。室温まで徐冷し、さらに1時間静置した。析出してきた樹脂分の上澄み液をデカンテーションによって除去した後、乳酸エチル(2-オキシプロピオン酸エチル)570gを加え、100mmHgで100℃に加熱して残留トルエンを除去し、ノボラック樹脂(A-2)の乳酸エチル溶液を得た。このノボラック樹脂のGPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量は、12100であった。

【0140】【合成例3】(感光剤B-1の合成)

ポリヒドロキシ化合物として、前記式(b-7)の化合物を用い、このOH基の70モル％に相当する量の1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライドをジオキサランに溶解して、10%の溶液とした。20~25℃に温度を制御しながら、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライドの1.2当量分のトリエチルアミンを30分かけて滴下し、さらに2時間保持して反応を完結させた。析出してきた固形分を濾過、イオン交換水洗浄、乾燥して、感光剤(B-1)を得た。

【0141】【合成例4】(感光剤B-2~B-8の合成)

ポリヒドロキシ化合物の種類、またはOH基数に対する1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライドの仕込みモル比を変えたこと以外は、合成例3と同様の処方に従って感光剤(B-2~B-8)を合成した。ポリヒドロキシ化合物の種類及び仕込みモル比を表1に示した。

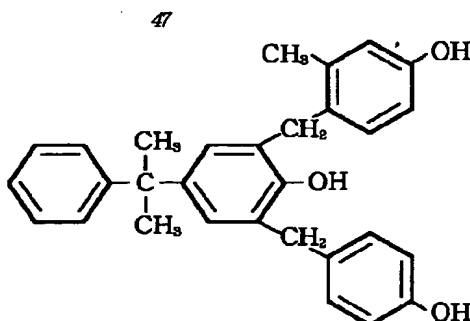
【0142】【合成例5】(感光剤B-9の合成)

ポリヒドロキシ化合物として、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンを用い、このOH基に対する1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライドの仕込みモル比を85%にした以外は、合成例3と同様の処方により感光剤(B-9)を合成した。

【0143】【合成例6】ポリヒドロキシ化合物として、下記の化学式で表される化合物(d-1)を用い、このOH基に対する1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライドの仕込みモル比を80%にした以外は、合成例3と同様の処方により感光剤(B-10)を合成した。

【0144】

【化134】



(d-1)

【0145】

* * 【表1】

感光剤	対フェノール化合物の種類	対フェノール化合物の水酸基に対する 1,2-ナフトキナゾール-5-スルホン酸クロライド の仕込比 (モル%)
B-1	b-7	70
B-2	b-7	75
B-3	b-1	80
B-4	b-11	75
B-5	b-16	65
B-6	b-19	80
B-7	b-22	75
B-8	b-27	65
B-9	2,3,4,4'-テトラフェノキシベンゾ	85
B-10	d-1	80

【0146】【実施例1～14】表2に示した組成のアルカリ可溶性フェノール樹脂（ノボラック樹脂）、感光剤、及びフェノール性ヒドロキシル基を持つ芳香族化合物（フェノール化合物）を乳酸エチル（2-オキシプロピオン酸エチル）溶剤に溶解し、1.17μmの膜厚に塗布できるよう溶剤配合量を調整した。これらの溶液を孔径0.1μmのポリテトラフルオロエチレンフルオロエチレン製フィルター（PTFEフィルター）で濾過して、レジスト溶液を調製した。

【0147】上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピンコーターで塗布した後、90℃のホットプレートで90秒間プリバークし、膜厚1.17μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したシリコンウエハを、i線ステッパーNSR-175517A（ニコン社製、NA=0.50）とテスト用レチクルを用いて、露光時間を変化させながら露光を行った。次に、このウエハを110℃のホットプレートで60秒間露光後バーク（Post Exposure Baking; PEB）した後、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃、1分間、バドル法により現像してポジ型パターンを形成した。このパターンの形成さ

れたウエハを取り出して電子顕微鏡により、感度、解像度、及びパターン形状を観察した。残膜率は、ウエハ上でパターンの形成されていない部分の、現像前後の膜厚を測定して求めた。これらの評価結果を表2に示す。

【0148】【比較例1】フェノール化合物を用いなかったこと以外は実施例1と同様にしてレジスト溶液を調製し、同一条件でレジストを評価した。この結果を表2に示す。

【0149】【比較例2】本発明の範囲外の感光剤である感光剤B-9を用い、かつ、フェノール化合物を用いなかったこと以外は実施例1と同様にしてレジスト溶液を調製し、同一条件でレジストを評価した。この結果を表2に示す。

【0150】【比較例3】本発明の範囲外の感光剤である感光剤B-10を用い、かつ、フェノール化合物を用いなかったこと以外は実施例1と同様にしてレジスト溶液を調製し、同一条件でレジストを評価した。この結果を表2に示す。

【0151】

【表2】

		ポジ型レジストの組成						評価結果			
		樹脂 (a)		感光剤 (b)		7:1-4化合物 (c)		感 度 (msec)	残 膜 率 (%)	解 像 度 (μm)	パ タ ー ン 形 状
		化 合 物	量 (部)	化 合 物	量 (部)	化 合 物	量 (部)				
実 施 例	1	A-1	95	B-1	30	C-64	5	420	99	0.38	良好
	2	A-2	80	B-2	30	C-49	20	440	100	0.36	良好
	3	A-2	80	B-3	30	C-49	20	480	100	0.38	良好
	4	A-2	80	B-4	30	C-49	20	480	100	0.36	良好
	5	A-2	80	B-5	30	C-49	20	420	100	0.36	良好
	6	A-2	80	B-6	26	C-49	20	400	100	0.38	良好
	7	A-2	80	B-7	30	C-49	20	460	100	0.36	良好
	8	A-2	80	B-8	30	C-49	20	480	100	0.38	良好
	9	A-2	80	B-2	30	C-1	20	400	100	0.36	良好
	10	A-2	80	B-2	30	C-13	20	440	100	0.36	良好
	11	A-2	80	B-2	30	C-52	20	380	100	0.36	良好
	12	A-2	80	B-2	30	C-56	20	400	100	0.36	良好
	13	A-2	80	B-2	30	C-60	20	420	100	0.36	良好
	14	A-2	80	B-2	30	C-12 C-49	10 10	400	100	0.36	良好
比 較 例	1	A-1	100	B-1	30	—	—	460	99	0.40	良好
	2	A-1	100	B-9	30	—	—	380	99	0.44	ナール
	3	A-1	100	B-10	30	—	—	520	100	0.40	良好

【0152】

組成物を提供することができる。本発明のポジ型レジス

【発明の効果】本発明によれば、感度、残膜率、解像 30 トは、特に、 $1\mu\text{m}$ 以下の微細加工に適している。
性、パターン形状などの諸特性に優れたポジ型レジスト

フロントページの続き

(72)発明者 中村 昌洋

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社内